

## RESIN COMPOSITION

**Patent number:** JP2029445  
**Publication date:** 1990-01-31  
**Inventor:** MORIYAMA TAKAMASA; ASANO KUNIYOSHI; SHIBUYA MITSUO  
**Applicant:** NIPPON SYNTHETIC CHEM IND  
**Classification:**  
**- international:** C08K13/02; C08L23/26; C08L31/04  
**- european:**  
**Application number:** JP19880179483 19880719  
**Priority number(s):** JP19880179483 19880719

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2029445

**PURPOSE:** To obtain the title composition having an excellent adhesiveness to an unsaturated carboxylic acid-modified polyolefin and being useful for a multilayer construction of films or the like by adding a specified amount of an alkali metal secondary or tertiary phosphate to an ethylene/vinyl acetate copolymer saponificate.

**CONSTITUTION:** An alkali metal secondary or tertiary phosphate (e.g., dipotassium hydrogenphosphate) in an amount to give 15-250ppm alkali metal and 5-70ppm P based on the final saponificate is added to an ethylene/vinyl acetate copolymer saponificate of an ethylene content of 20-60mol% and a degree of saponification of the vinyl acetate component  $\geq 95\text{mol}\%$ . A substituted phenol derivative [e.g., 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-*t*-butylphenyl)butane] and a thioether compound (e.g., tetrakis[methylene-3-(dodecylthio)propionate] methane) are added to the obtained mixture.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(11) Japanese Patent Application Laid-Open No. 2-29445  
(43) Publication Date: Jan. 31, 1990  
(21) Application Number: Japanese Patent Application No.:  
63-179483  
(22) Filing Date: Jul. 19, 1988  
(72) Inventor: Takamasa MORIYAMA  
(72) Inventor: Kuniyoshi ASANO  
(72) Inventor: Mitsuo SHIBUYA  
(71) Applicant: The Nippon Synthetic Chemical Industry Co.,  
Ltd.

The production method of the resin composition is not particularly limited and may comprise adding a secondary or ternary phosphoric acid alkali metal salt and further a carboxylic acid alkali metal salt, a substituted phenol derivative, and a thioether type compound to a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer compound.

A method of mixing the above-mentioned salts to a powder, pellet, or granule of the saponified ethylene-vinyl acetate copolymer compound is common. Mixing means is for adding the above-mentioned additives in any state such as powder, liquid, or dispersion state to the saponified compound.

Further, it is not necessarily limited to the above-mentioned method. It is also possible to add prescribed

amounts of additives in any step such as polymerization, saponification, post-treatment, or drying step in the saponified ethylene-vinyl acetate copolymer compound production.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-29445

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月31日

C 08 L 23/26  
 C 08 K 13/02  
 C 08 L 31/04  
 //(C 08 K 13/02  
 3:32  
 5:13  
 5:41)

LDM

7107-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-179483

⑰ 出 願 昭63(1988)7月19日

⑱ 発 明 者 守 山 隆 雅 大阪府吹田市千里山星ヶ丘9-303  
 ⑱ 発 明 者 浅 野 邦 芳 大阪府枚方市香里ヶ丘8-12-2  
 ⑱ 発 明 者 渡 谷 光 夫 大阪府枚方市香里ヶ丘8-31-1  
 ⑲ 出 願 人 日本合成化学工業株式 大阪府大阪市北区野崎町9番6号  
 会社

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

エチレン含量20～60モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が95モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に、アルカリ金属の第2又は第3リン酸塩、置換フェノール誘導体及びチオエーテル系化合物を含有させ、ケン化物に対するアルカリ金属の割合が15～250ppm、リンの割合が5～70ppmである樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はポリオレフィン層とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層とをラミネートする際に汎用されている不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン接着剤層に対して、良好な接着力を示し、かつ溶融成型時の安定性にす

ぐれたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物系の組成物に関する。

[従来の技術]

ポリオレフィン層とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層とを積層した構造を有する2層又は3層以上のラミネート物は、ポリオレフィンの有する良好な耐水性とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の有する優れた酸素遮断性、耐油・耐溶剤性とがうまく調和しているので、食品包装用のフィルム、シート、袋、容器をはじめ種々の用途が期待される。しかしながらポリオレフィンとエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物とは互いに密着性が充分ではないので、これらの樹脂を同時溶融押出法、メルトコーティング法などによりラミネートしても層間割れを起こし、到底実用に供しえないという問題点がある。

そこでポリオレフィン層/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層よりなる積層物の少なくとも一方の層に他方の層を構成する樹脂をブレンドする方法、積層物の少なくとも一方の層にエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、

エチレン含量の高いエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、不飽和多価カルボン酸グラフトポリオレフィンなどの密着性付与樹脂をブレンドする方法などが提案されているが、これらの方法はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の本来有する酸素遮断性や耐油・耐溶剤性を損なう傾向があり、又ポリオレフィン側にブレンドしても透明性や表面平滑性を損なう傾向がある上、目的とする密着性向上効果も必ずしも満足しうるものではない。

#### [発明が解決しようとする課題]

かかる欠点を避けるため層間密着性改善方法としてポリオレフィン層とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層との間に接着層を介在させる方法も種々検討されている。接着樹脂の代表例としては不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン(例えば特開昭51-112887号公報)が挙げられ、この方法においてはポリオレフィン層とエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層とはブレンド変性されずに存在しているため、その本来有する性質はそのまま保たれるわけであるが、実用上完全に満足しうるにはまだ一歩の感がある。

更に、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は熔融

成型の面から、ロングラン加工性が必ずしも充分でなく成型を長時間つづけると熔融粘度が変動、特に増粘挙動を示し易く、安定して成型物を製造することが困難となる傾向がある。

#### [課題を解決するための手段]

本発明者らは接着層介在法による層間密着性の改良について鋭意研究を重ねた結果、エチレン含量20~60モル%、酢酸ビニル成分のケン化度が95モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に、アルカリ金属の第2又は第3リン酸塩、置換フェノール誘導体及びチオエーテル系化合物を含有させてなる組成物が不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン接着層に対して、著しい密着力を示すこと、更に長時間成型を行っても熔融粘度がほぼ一定の範囲に収束して極めてロングラン加工性にすぐれることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明では上述した様に、アルカリ金属の第2又は第3リン酸塩を含有させる点に特徴を有するものであり、従来、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の熱安定性の改善のために、各種の酸や塩を配合することは行われているが、本発明の如くアルカリ金属の第2又は第3

リン酸塩を使用した事実は全くなく、ましてや、特定の接着層との密着性を向上させるために、かかる塩を使用する試みは本発明によって初めてなされたものである。

しかも、本願においては置換フェノール誘導体及びチオエーテル系化合物を併用することによって、成型加工性も向上するのである。

以下、本発明の組成物について詳細に説明する。

本発明で対象とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物はエチレン含量20~60モル%、好ましくは25~55モル%、酢酸ビニル成分のケン化度95モル%以上のものである。

エチレン含量が20モル%以下では高温時の酸素遮断性が低下し、一方60モル%以上では酸素遮断性や印刷適性等の物性が低下する。又、ケン化度が95モル%以下では酸素遮断性や耐湿性が低下する。

又、該共重合体ケン化物は更に少量のプロピレン、イソブテン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン、 $\alpha$ -オクタデセン、 $\alpha$ -オレフィン、不飽和カルボン酸又はその塩、部分アルキルエステル、完全アルキルエステル、ニトリル、アミド、無水物や不飽和スルホン酸又はその塩等の

モノマーを共重合成分として含有して差し支えない。

アルカリ金属の第2又は第3リン酸塩の含有量はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に対し、20~500ppmが適当である。最終的に樹脂組成物中には、ケン化物に対してアルカリ金属が15~250ppm、リンが5~70ppm含有される様にしなければならない。

アルカリ金属やリンの含量が下限以下では層間接着改善効果に乏しく、又アルカリ金属が上限以上では成型物に着色を生じ、リンが上限以上ではフィルムにフィッシュアイの発生が顕著となる。

アルカリ金属の含有量を上記の範囲にするために通常はアルカリ金属の第2又は第3リン酸塩が単独で用いられるが、本発明ではその一部をアルカリ金属のカルボン酸塩に置換しても差し支えない。

組成物の調製手段によってはむしろ第2又は第3リン酸塩とカルボン酸塩を併用した方がより層間密着力が向上する場合もある。

カルボン酸塩を併用する場合、その添加量は上記アルカリ金属の含有量の範囲を逸脱しなければ任意である。

アルカリ金属のカルボン酸塩においてカルボン酸は酢

酸、プロピオン酸等の $pK_a$  (25℃) が3.5～6程度のものであるいはカルボキシ基含有エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の如きポリマー酸であり、アルカリ金属はナトリウム、カリウム、リチウム等である。最も実用的なものは酢酸ナトリウム又は酢酸カリウムである。勿論上記カルボン酸塩も2種以上併用され得る。

本願組成物においては更に、置換フェノール誘導体及びチオエーテル系化合物を併用する。

置換フェノール誘導体としては、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、*N,N'*-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-

ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)メタン、ペンタエリスチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などがあげられる。

チオエーテル系化合物としては、テトラキス[メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート]メタン等が挙げられ、これらは単独又は併用して用いられる。

置換フェノール誘導体及びチオエーテル系化合物はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に対してそれぞれ0.001～5重量%、0.001～5重量%の割合で添加される。かかる添加量によりロングラン性が改善される。

最終的に樹脂組成物中には、ケン化物に対してアルカリ金属が15～250ppm、リンが5～70ppm含有される様にしなければならない。

アルカリ金属やリンの含量が下限以下では層間接着改善効果に乏しく、又アルカリ金属が上限以上では成型物

に着色を生じ、リンが上限以上ではフィルムにフィッシュアイの発生が顕著となる。

樹脂組成物の製造法は特に限定はなく要は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物中に、アルカリ金属の第2又は第3リン酸塩、更にアルカリ金属のカルボン酸塩及び置換フェノール誘導体、チオエーテル系化合物が含有される様にすれば良い。

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の粉末、ペレット、粒状物に前記塩を混合する方法が一般的である。混合手段は上記添加物を粉末状、溶液状、分散液状の任意の形態にしてケン化物に添加する。

又、必ずしも上記の方法に限らず、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物製造時の任意の段階即ち、重合時、ケン化時、後処理時、乾燥時の任意の段階で添加物が所定量含有される様にすることも可能である。

かくして得られる組成物は成型物、接着剤、塗料等の広い用途を有しているが、本発明の組成物は成型物の用途に多用され、溶融混練によりペレット、フィルム、シート、容器、繊維、棒、管、各種成型品等に成型される。これらの粉砕品(回収物を再使用する時など)やペレッ

トを用いて再び溶融成型に供することも多い。得られたフィルム、シートを一軸又は二軸延伸することも可能である。溶融混練方法としては、押出成型(*T*-ダイ押出、インフレーション押出、ブロー成型、溶融紡糸、異型押出等)、射出成型法が主として採用される。溶融混練温度は170～270℃の範囲から選ぶことが多い。上記射出成型法のほか二色成型、インジェクションブロー成型法などを含み、寸法精度の良好な成型品を得ることができる。かかる成型時にはエチレン含量やケン化度が種々異なるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を2種以上併用することも勿論可能である。又、溶融成型においては上記のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物以外に可塑剤(多価アルコールなど)、安定剤、界面活性剤、架橋性物質(エポキシ化合物、多価金属塩、無機又は有機的多塩基酸又はその塩など)、充填剤、着色剤、補強剤としての繊維(ガラス繊維、炭素繊維など)等を適量配合することができる。又、他の熱可塑性樹脂を適量配合することもでき、かかる他の熱可塑性樹脂としてはポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン

ージエン共重合体、エチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、ポリブテン、ポリペンテンなど)又はこれらを不飽和カルボン酸又はその誘導体でグラフト変性したポリオレフィン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリカーボネート、熔融成型可能なポリビニルアルコール系樹脂などが挙げられる。熔融混練方法として押出成型法を採用する時には、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物のみを用いて成型する場合だけでなく、他の熱可塑性樹脂とを別々に熔融混練すると共にコンバイニングアダプターやダイの内部又はダイの外で接合させて共押出することもしばしば行われる。又、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の組成物をプラスチックフィルム、金属箔、紙などの基材フィルムに押出コートすることもできる。共押出の場合の他の熱可塑性樹脂としては先に熱可塑性樹脂配合のケースのところで述べたような熱可塑性樹脂が用いられ、押出コートの場合のプラスチック基材としてはセロハン、

ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなど(これらは一軸又は二軸に延伸されていてもよく、ポリ塩化ビニリデン系樹脂で片面又は両面がコートされてもよい。)等のフィルムやシート、ラミネートフィルム等が挙げられる。

本発明の組成物がその特徴を最も発揮出来るのは、ポリオレフィン層(A)/不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン接着層(B)/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層(C)を基本構成とする積層物を製造する場合である。本発明においてポリオレフィン層(A)としては低密度・中密度・高密度ポリエチレン、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、結晶性ポリプロピレン、ポリブテンなどが挙げられる。

接着層(B)はポリオレフィン系樹脂に不飽和カルボン酸化合物を0.01~2.5重量%程度グラフトした変性ポリオレフィン系樹脂である。ここでポリオレフィン系樹脂とはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体を指す。不飽和カルボン酸化合物とはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、

フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸或はこれらのアルキルエステル、アクリル酸アミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸N、N-ジアミド、マレイン酸イミド、無水マレイン酸、アクリル酸亜鉛、アクリル酸アンモニウム、メタクリル酸ナトリウムなど不飽和カルボン酸のみならず、その無水物、アルキルエステル、アミド、イミド、塩なども含む。グラフト化はポリオレフィン系樹脂に不飽和カルボン酸化合物とラジカル発生剤とを混合し熔融反応する方法、適当な溶剤中にポリオレフィン系樹脂を懸濁又は溶解し、これに不飽和カルボン酸化合物、ラジカル発生剤及び必要に応じて少量のラジカル重合性モノマーを添加してグラフト化反応を行う方法、そのほかイオン化放射線、紫外線照射による方法、酸素・オゾン・熱・剪断力を利用する方法など公知の任意のグラフト化方法が採用される。

ポリオレフィン層(A)、接着層(B)及びエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層(C)よりなる多層構造物は、(A)、(B)及び(C)を同時熔融押出し、ダイ内又はダイ外で接触させる方法、(C)のフィルムに(B)をメルトコートし、更に(A)をメルトコートする方法、或は、(C)

のフィルムに(A)と(B)とを同時にメルトコートする方法、(A)のフィルムに(B)をメルトコートし、更に(C)をメルトコートする方法、或は、(A)のフィルムに(B)と(C)とを同時にメルトコートする方法、(A)/(B)よりなる二層フィルムの(B)側に(C)を重ね加熱加圧して積層する方法、或は(B)/(C)よりなる二層フィルムの(B)側に(A)を重ね加熱加圧して積層する方法、(A)/(B)よりなる二層フィルムと(B)/(C)よりなる二層フィルムとを(B)同志が接触するように重ね、加熱加圧して積層する方法などがいずれも採用される。又(A)/(B)/(C)よりなる三層構造に限らず、

(A)/(B)/(C)/(B)/(A)

(C)/(B)/(A)/(B)/(C)

(A)/(B)/(C)/(B)/(A)/(B)/(C)

などの多層構造物や(A)/(B)/(C)を基本構造とし、これに他の樹脂のフィルム、紙、アルミニウム箔などを付加した構造物も作成することができる。

#### 【作 用】

本発明の組成物は不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンに対して良好な接着力を有するので、これらを用いて

多層構造物をロングラン性良く有利に製造することが出来、かかる多層構造物は食品、嗜好品、調味料、医薬品、工業薬品、香気含有物等の包装用のフィルム、シート、袋、容器として貯運に用いられる。

#### [実施例]

次に実施例を挙げて本発明の組成物を更に具体的に説明する。以下「%」、「部」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。尚、水はすべてイオン交換水を使用した。

#### 実施例1

##### エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の調製 及び組成物(C)の製造

エチレン含量40モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体の40%メタノール溶液1,000部を耐圧反応器に入れ、攪拌しながら110℃に加熱した。続いて水酸化ナトリウムの6%メタノール溶液40部及びメタノール2,500部を連続的に仕込むと共に副生する酢酸メチル及び余分のメタノールを系から留出させながら2.5時間ケン化反応を行い、酢酸ビニル成分のケン化度99.0モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物

スラリーを分別し乾燥した。

該ケン化物に1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ヒープチルフェニル)メタン 0.1%、テトラキス[メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート]メタン 0.1%をそれぞれ添加した。

かくして得られた組成物はエチレン含量40モル%、ケン化度99.0%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と該ケン化物に対してカリウム金属含量が155ppm、ナトリウム金属含量が2ppm、リン含量が130ppmの組成であった。

尚、アルカリ金属の定量法及びリンの定量法は以下の通りである。

#### (アルカリ金属)

乾燥した試料約80gを精秤し、そのうちの約10gを恒量化した白金蒸発皿に入れ、電熱器で炭化した。次にガスバーナーで加熱し、煙が出なくなるまで焼いた。

約400℃の電気炉内に前記の白金蒸発皿を入れ、磁柱ルツボ蓋で大半を覆い、700℃でまで徐々に昇温した。700℃で3時間保持して完全灰化させた。白金ルツボに特級塩酸2ml及び純水3mlを入れ、電熱器

を得た。

ケン化終了液に30%含水メタノールを450部仕込みながら余分のメタノールを留出させ、樹脂分濃度99%の水/メタノール(組成比3/7)溶液を製造した。

液温を50℃にした前記のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の水/メタノール混合液を孔径4mmのノズルより1.5ℓ/時の速度にて5℃に維持された水/メタノール(混合比9/1)凝固液槽(巾100mm、長さ4,000mm、深さ100mm)にストランド状に押出した。

凝固終了後、凝固液槽の端部に付設された引き取りローラー(線速2m/分)を経て、ストランド状物をカッターで切断し、直径4mm、長さ4mmの白色、多孔性のベレットを製造した。

次に該ベレット100部を0.3%酢酸水溶液300部に浸漬し、30℃で1時間攪拌して洗浄を2回繰返した。該スラリーを分別したのち、得られたベレットを再度水300部と混合し、スラリー化し、30℃で1時間攪拌下に水洗を3回繰返し、分別した。

更に該ベレットを0.015%のリン酸水素2カリウム水溶液200部に浸漬し、30℃で4時間攪拌した。

で加熱して溶解した。上記溶液を50mlメスフラスコに純水で流し込み、更に標線まで純水を追加して原子吸光分析用の試料とした。

別途、調製した標準液(アルカリ金属1ppm、塩酸約0.5N)を対照液として原子吸光度の測定を行い、吸光度の比率からナトリウム金属の量を定量した。

測定条件は、次の通りである。

装置：日立180-30形 原子吸光/蛍光分光光度計

波長：589.0nm(ナトリウム)  
766.5nm(カリウム)

フレーム：アセチレン-空気

#### (リンの定量)

JIS K-0102に準じモリブデン青(アスコルビン酸)吸光光度法によった。

因し、試料の調製は次の手順によった。

1. 試料1gを精秤し、300mlのケルダールフラスコに投入する
2. 純水約5mlを加え、濃硫酸約15mlを徐々に滴下する



3. ケルダールフラスコをヒーターで加熱し、乾固直前まで水と硫酸を除去する
4. 冷却後、濃硫酸約5 mlを追加し、ケルダールフラスコの口を漏斗で覆い、再び加熱する
5. 白煙がケルダールフラスコ内に充満し始めた後、濃硫酸数滴を除々に加え、ケルダールフラスコ内が、 $\text{NO}_x$ ガスで茶褐色を呈した後、硝酸の滴下を中止し、白煙に置換されるまで加熱を続ける。加熱下の硝酸滴下操作を数回、繰り返す
6. ケルダールフラスコ内の溶液が無色～黄緑色透明を呈した後硝酸の滴下を中止し、溶液中の残硝酸及び残水分を追出す
7. ケルダールフラスコの口を覆った漏斗を取外し、残量2～3 mlになるまで強熱して硫酸を追出す

◎ 別に(試料)を加えない空試験も同時に実施する

#### 被覆物の製造

- (A) 密度0.924 g/cc、メルトインデックス3.0の低密度ポリエチレン
- (B) 酢酸ビニル含量9%のエチレン-酢酸ビニル共重合体に無水マレイン酸を0.6%グラフトし

を第1表に示す。又対照例2として置換フェノール誘導体及びチオエーテル系化合物をいずれも使用しなかった組成物を用いた場合、対照例3として置換フェノール誘導体のみを用いた場合、対照例4としてチオエーテル系化合物のみを用いた場合の実験を行った。

結果を第1表に示す。

第 1 表

	層間剥離強度 (g/15mm)			溶融粘度比		
	エージング			$\eta_{sp}/c$	$\eta_{sp}/c$	$\eta_{sp}/c$
	1時間後	1日後	3日後			
実施例1	1020	1080	1140	1.1	1.2	1.3
対照例1	70	80	100	1.1	1.4	1.8
対照例2	1030	1090	1120	1.5	2.4	3.3
対照例3	1010	1100	1110	1.3	2.0	3.0
対照例4	1020	1070	1090	1.4	2.1	3.2

(注) 溶融粘度比は組成物を温度250℃に20分、40分、60分保った時の溶融粘度( $\eta_{sp}/c$ )を測定し、同じ温度で5分保った時の溶融粘度( $\eta_{sp}$ )との比で示した。(測定条件: 高化式フローテスター、

た炭性エチレン-酢酸ビニル共重合体

#### (C) 前記組成物

上記(A)、(B)、(C)をそれぞれ三層マルチマニホールドダイを有する3本の40mmφの押出機(フラフライトスクリー)に供給して溶融混練し、A押出機220℃、B押出機220℃、C押出機220℃のダイ内で溶融樹脂を互いに接合させてダイ(ダイ巾400mm)より押出し、フィルム引取速度5m/minで50℃の冷却ロールを通してフィルム巾約300mmの次の構成を有する三層積層物を得た。

外 層(A)	40μ
中間層(B)	30μ
内 層(C)	30μ

このフィルムから巾15mm、長さ約300mmの試験片をMD方向に切り取り、同一試験片で約50mmづつ剥離しながらエージングによる(B)/(C)間の接着力の変化を追跡した。

尚、対照例1としてリン酸水素2カリウムの処理を行わなかったエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を(C)として用いた以外は同じ実験を行った。これらの結果

ノズル1mm×10mm、荷重10kg/cm<sup>2</sup>)

(注) 層間剥離強度は上記試験片を所定時間、20℃、65%RH雰囲気下で放置後、島津製作所製オートグラフ S-100型を用い、チャック間距離30mm、引張速度 300mm/minでT字型剥離をして測定した。

#### 実施例2～5

接着層(B)として以下のものを使用し実施例1と同じ実験を行った。結果を第2表に示す。

尚( )内は第2リン酸塩の使用を省略した時の値である。

#### 実施例2

酢酸ビニル含量8%のエチレン-酢酸ビニル共重合体に無水マレイン酸を1.3%グラフトした炭性エチレン-酢酸ビニル共重合体

#### 実施例3

低密度ポリエチレンに無水マレイン酸を1.1%グラフトした炭性ポリエチレン

#### 実施例4

酢酸ビニル含量36%のエチレン-酢酸ビニル共重合

体にアクリル酸を2.1%グラフトした変性エチレン-酢酸ビニル共重合体

# 実施例5

酢酸ビニル含量28%のエチレン-酢酸ビニル共重合体にクロトン酸を0.3%グラフトした変性エチレン-酢酸ビニル共重合体

第 2 表

	層間剝離強度 (g/15mm)		
	エージング		
	1時間後	1日後	3日後
実施例2	960 (260)	980 (400)	1080 (480)
実施例3	660 (80)	690 (90)	760 (110)
実施例4	380 (40)	420 (60)	450 (70)
実施例5	230 (30)	270 (40)	290 (40)

実施例6~12、対照例5~8

実施例1で酢酸水溶液洗浄及び水洗したエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物ペレットを直ちに研別、乾燥した。

該ペレット100部に第3表に示す如き塩を所定量溶解した水溶液0.3部をスプレー後、下記条件で再ペレット化し混合と同時に乾燥を行い樹脂組成物を製造し、同例と同じ様にして被覆物を得た。

押出機：40mmφ（ベント付）

スクリーン：ダルメージ型

回転数：80rpm

シリンダー最高温度：220℃

ヘッド温度：210℃

結果を第3表に示す。

但し、置換フェノール誘導体、チオエーテル系化合物の使用は以下の通りである。

	置換フェノール誘導体		チオエーテル系化合物	
	種 類	使用量(%)	種 類	使用量(%)
実施例6,7 対照例5	1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ- <i>t</i> -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン	0.3	ビス(2-メチル-4-(3- <i>n</i> -アルキルチオプロピオニルオキシ)-5- <i>t</i> -ブチルフェニル)スルフィド	0.2
実施例8,9 対照例6	2,2チオビス(4-メチル-6- <i>t</i> -ブチルフェノール)	0.4	テトラキス[メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート]メタン	0.5
実施例10,11,12 対照例7,8	オクタデシル-3-(3,5-ジ- <i>t</i> -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート	0.3	同 上	0.2

第 3 表

		使用リン酸塩 (ppm)	使用カルボン酸 (ppm)	全 質 含 有 量 (ppm)		リン含有量 (ppm)	層 間 剥 離 強 度 (g/15mm)			フィルム の色	フィルムのパ ラメータの値 (個/100cm <sup>2</sup> )	溶 融 粘 度 比		
				ナトリウム	カリウム		エ ー ジ ン グ					$\eta_{sp}/c$	$\eta_{sp}/c$	$\eta_{sp}/c$
							1時間後	1日後	3日後					
実 施 例	6	リン酸水素2カリウム (400)	—	1	180	70	320	430	600	着色なし	1~2	1.1	1.2	1.4
	7	リン酸水素2カリウム (200)	酢酸カリウム (200)	1	170	36	560	780	850	"	"	1.1	1.2	1.4
	8	リン酸水素2ナトリウム (300)	—	96	1	66	340	390	570	"	"	1.1	1.3	1.5
	9	リン酸水素2ナトリウム (200)	酢酸ナトリウム (200)	121	1	44	380	670	880	"	"	1.1	1.1	1.2
	10	リン酸水素2ナトリウム (200)	酢酸カリウム (200)	57	90	36	490	730	850	"	"	1.1	1.2	1.3
	11	リン酸3カリウム (400)	—	1	222	58	330	350	360	"	"	1.1	1.3	1.4
対 照 例	12	リン酸3カリウム (200)	酢酸カリウム (200)	1	191	29	490	510	530	"	"	1.1	1.1	1.2
	5	リン酸水素2ナトリウム (600)	—	192	1	132	440	360	230	黄褐色	20~30	1.1	1.3	1.5
	6	リン酸水素2カリウム (20)	酢酸カリウム (380)	1	161	4	310	280	180	着色なし	2	1.1	1.2	1.3
	7	リン酸水素2カリウム (100)	—	1	13	5	160	130	120	着色なし	2	1.1	1.3	1.4
	8	リン酸水素2カリウム (300)	酢酸カリウム (300)	1	294	42	460	380	240	黄褐色	5~10	1.1	1.2	1.4

## 実施例 13~14

実施例 1 におけるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に代えてエチレン含量 30 モル%、ケン化度 99.5 モル%のケン化物 (実施例 13)、エチレン含量 44 モル%、ケン化度 99.0 モル%のケン化物 (実施例 14) を用いた以外は実施例 1 と同じ実験を行った。

但し、置換フェール誘導体として実施例 13 ではテトラキス (メチレン (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ) ハイドロシナメート) メタン 0.2%、実施例 14 では 0.8% 使用し、又チオエーテル系化合物として実施例 13 では実施例 1 と同一の化合物を 0.2%、実施例 14 では 0.8% をそれぞれ使用した。

(B)/(C) 間の剥離強度 (g/15mm) は実施例 13 が 1300 (1 時間後)、1350 (1 日後)、1440 (3 日後)、実施例 14 が 860 (1 時間後)、920 (1 日後)、990 (3 日後) であった。

$\eta_{sp}/c$ 、 $\eta_{sp}/c$ 、 $\eta_{sp}/c$  はそれぞれ実施例 13 が 1.1、1.2、1.3、実施例 14 が 1.1、1.1、1.2 であった。

## [ 効 果 ]

本発明のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物系組成物は不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンに対して良好な接着力を示すと共に溶融成型時の粘度安定性がすぐれる。

特許出願人

日本合成化学工業株式会社

# 手続補正書

平成1年7月31日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第179483号



2. 発明の名称

樹脂組成物



3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市北区野崎町8番6号(郵便番号530)

名 称 (410)日本合成化学工業株式会社

代表者 大 綱 雅 一



4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

明細書第18頁第8行の「ナトリウム」を  
「アルカリ」と訂正する。